

文章编号:1006-3080(2017)04-0481-06

DOI:10.14135/j.cnki.1006-3080.2017.04.005

预聚物分子量对立体复合聚乳酸固相缩聚产物结构和性质的影响

董亮, 王婷兰, 唐颂超

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要:采用乳酸作为引发剂、辛酸亚锡作为催化剂,引发丙交酯开环聚合制得分子量不同的具备缩聚活性的预聚物 *L*-聚乳酸(PLLA)和 *D*-聚乳酸(PDLA),将重均分子量(M_w)相近的预聚物熔融共混后制成前体进行固相缩聚。采用核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、差示扫描量热(DSC)及 X 射线衍射(XRD)分析了固相缩聚产物的链结构、分子量、热性能及晶体结构。结果表明,固相缩聚产物具有立体嵌段结构。预聚物的分子量大小将影响固相缩聚前体中均相晶体和立体复合晶体的相对含量,进而影响固相缩聚产物的结构。当预聚物 PLLA 和 PDLA 的 $M_w \approx 5 \times 10^4$ 时,固相缩聚产物重均分子量的涨幅最大,最终达到 1.83×10^5 。因此,采用 $M_w \approx 5 \times 10^4$ 的预聚物进行固相缩聚有利于产物中立体复合晶体结晶度的提高。

关键词:固相缩聚; 预聚物分子量; 立体嵌段聚乳酸; 立体复合聚乳酸

中图分类号:TQ316

文献标志码:A

Effect of Prepolymer Molecular Weight on Structure and Properties of Products Prepared by Solid State Polycondensation of Stereocomplex Poly lactide

DONG Liang, WANG Ting-lan, TANG Song-chao

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Prepolymer *L*-polylactide and *D*-polylactide with reactivity for condensation polymerization and different molecular weights were prepared by using lactide as monomer, lactic acid and stannous octoate as initiator and catalyst respectively. A series of stereoblock poly lactides were synthesized via solid state polycondensation using precursors obtained by melting blend of *L*-polylactide (PLLA) and *D*-polylactide (PDLA) with similar weight-average molecular weights. The chain structure, molecular weight, thermal properties and crystal structure of products acquired were characterized by H-NMR, GPC, DSC and XRD, respectively. The results show that the products have stereoblock structure. The molecular weight of the prepolymers will affect the relative content of homochiral crystal and stereocomplex crystal in the precursor, and thus affect the structure of the solid-phase polycondensation product. When the average molecular weight of PLLA and PDLA are both about 5×10^4 , the molecular weight of the product increases rapidly and reaches 1.83×10^5 , and which is beneficial to the improvement of crystallinity of the stereocomplex crystal in the final product.

Key words: solid state polycondensation; molecular weight of prepolymer; stereoblock poly(lactic acid); stereocomplex poly(lactic acid)

收稿日期:2016-11-16

基金项目:国家自然科学基金(51173041)

作者简介:董亮(1993-),硕士生,研究方向为高分子材料。

通信联系人:王婷兰, E-mail:tinglanw@ecust.edu.cn

将 *L*-聚乳酸(PLLA)和 *D*-聚乳酸(PDLA)共混可以得到立体复合聚乳酸(SC-PLA), SC-PLA 由聚乳酸分子链以特殊的分子间作用力形成,其熔点比普通聚乳酸提高了近 50 °C^[1-2],因此,SC-PLA 在耐热性能、耐水解性能及耐腐蚀性能方面具有极大的优势。SC-PLA 中的立体复合晶体(SC)的生成率受到 PLLA、PDLA 分子量的制约(临界重均分子量约为 10^5)^[3],超过此分子量,SC 的生成率将显著降低。制备具有一定含量立体复合晶体并且分子量满足加工要求($M_w > 10^5$)的立体复合聚乳酸已成为研究热点。

固相缩聚(SSP)法是提高聚合物分子量的一种有效方法^[4],将预聚物 PLLA 与 PDLA 的熔融共混物进行固相缩聚可以使二者的分子链形成立体嵌段结构进而提高产物中立体复合晶体含量^[5-6]。已有文献报道^[7-10]预聚物 PLLA 与预聚物 PDLA 的熔融共混比例、时间及温度,固相缩聚的催化剂用量、反应温度及时间等条件均会对产物的结构与性能产生显著影响。然而,预聚物分子量对固相缩聚产物影响的报道较少。Tomonari 等^[11]初步揭示了预聚物分子量对固相缩聚产物存在影响,但未作详细研究。本文将重均分子量相近的预聚物 PLLA 与 PDLA 进行配对,将二者熔融共混后进行固相缩聚,并分析预聚物分子量对产物的链结构、分子量、热性能及晶体结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

L-乳酸、*D*-乳酸:乳酸质量分数 90%,光学纯度 99.8%,江西西藏野生物化工有限公司;*L*-丙交酯、*D*-丙交酯:光学纯度 99.8%,上海科院生物材料有限公司;辛酸亚锡、氯化亚锡、对甲苯磺酸(TSA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 立体嵌段聚乳酸的制备过程

1.2.1 预聚物的制备 向 *L*-丙交酯及 *D*-丙交酯中加入辛酸亚锡-甲苯溶液作为催化剂,单体与催化剂的物质的量之比为 8 000 : 1,并分别加入不同含量的 *L*-乳酸、*D*-乳酸作为引发剂。抽真空降压至 450 Pa,维持 2 h,通入高纯氮至常压后密封。置于 170 °C 开环聚合 4.5 h,得到不同分子量的预聚物 PLLA 和 PDLA。

1.2.2 固相缩聚前体的制备 将预聚物 PLLA 与 PDLA 以重均分子量相近原则分为 3 组并粉碎,分别称取适量预聚物与一定质量的固相缩聚催化剂

氯化亚锡和对甲苯磺酸均匀混合,氯化亚锡与对甲苯磺酸的物质的量之比为 1 : 1。抽真空减压至 450 Pa,60 °C 维持 2 h,110 °C 维持 2 h 后通入高纯氮至常压密封,升温至 190 °C,搅拌 30 min。冷却后取出,粉碎,得到含有固相缩聚催化剂的预聚物 PLLA 与 PDLA。考虑到预聚物 PLLA、PDLA 及催化剂的混合均匀性,将预聚物 PLLA、PDLA 按质量比 8 : 2 进行熔融共混,冷却后取出粉碎并过筛得到固相缩聚前体 MBPLA_{*x*} (*x* 为 1、2、3,分别对应于预聚物 M_w 为 2×10^4 、 5×10^4 、 7×10^4)。

1.2.3 固相缩聚 分别称取等质量的 MBPLA,放入多支安瓿管内(不同的安瓿管对应不同的反应时间),将安瓿管接到真空多歧管,抽真空,减压至 450 Pa,105 °C 维持 2 h,进行结晶处理,维持减压,随后考虑到均相晶体及立体复合晶体的熔点以及反应副产物水分的脱除,将温度升至 150 °C 进行固相缩聚,反应到预定的时间后取下对应的安瓿管,得到一系列固相缩聚产物(SBPLA),不同缩聚反应时间制备的产物表示为 SBPLA_{*x-t*} (*x* 为 1、2、3,分别对应于预聚物 M_w 为 2×10^4 、 5×10^4 、 7×10^4 ; *t* 为反应时间,单位 h)。

1.3 产物表征

1.3.1 预聚物特性黏数测试 采用乌氏黏度计测试特性黏数,以三氯甲烷为溶剂,在 25 °C 恒温水槽中测得。

1.3.2 分子量测试 采用美国 Waters 公司 1515 型凝胶渗透色谱仪分析凝胶渗透色谱,聚苯乙烯为标样,氯仿为流动相,流速为 1.0 mL/min。

1.3.3 分子链结构表征 采用德国 Bruker 公司 Advance III 型核磁共振波谱仪分析核磁共振波谱,以六氟异丙醇和氘代三氯甲烷的混合溶剂(六氟异丙醇体积分数 10%)作为溶剂。

1.3.4 热性能及晶体结构表征: 采用德国耐驰公司 DSC200 F3 型差示扫描量热仪分析热性能,在 20 mL/min 氮气流速下,以 10 °C/min 升温速率进行测试。采用日本 Rigaku 公司的 SA-HF3 型 X 射线衍射仪表征晶体结构,扫描范围为 5°~40°,扫描速率为 4°/min。

2 结果与讨论

2.1 预聚物红外光谱分析(FT-IR)

采用文献报道的开环聚合的方法,以乳酸作为引发剂,辛酸亚锡作为催化剂,引发丙交酯开环聚合制得的产物,图 1 是预聚物红外光谱图。其中

1 756 cm^{-1} 处是分子链中酯基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,3 440 cm^{-1} 处是端羟基吸收峰,2 996 cm^{-1} 和2 945 cm^{-1} 处归属于 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰,1 180 cm^{-1} 处是主链 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩振动吸收峰。可以证明合成产物分别是预聚物 PLLA 与 PDLA。

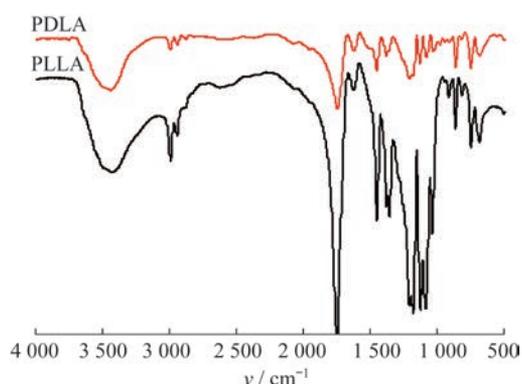


图1 预聚物 PLLA 和 PDLA 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of prepolymer PLLA and PDLA

2.2 预聚物 PLLA 与 PDLA 的分子量

采用文献[12]报道的方法,以乳酸为引发剂制备了重均分子量(M_w)相近的3组预聚物 PLLA 与3组 PDLA 用于后续的固相缩聚,各组预聚物 PLLA 与预聚物 PDLA 的分子量及特性黏数见表1。从表1可以看出,在实验范围内,预聚物聚乳酸的分子量、分子量分布指数(PDI)和特性黏数($[\eta]$)随着引发剂乳酸添加量的减小而增大。

表1 预聚物 PLLA 和 PDLA 的分子量和特性黏数

Table 1 Molecular weight and intrinsic viscosity of prepolymer PLLA and PDLA

| Prepolymer | w (Lactic acid)/% | M_n | M_w | PDI | $[\eta]$ |
|------------|---------------------|--------------------|--------------------|------|----------|
| PDLA | 0.28 | 1.75×10^4 | 1.90×10^4 | 1.09 | 0.42 |
| PLLA | 0.28 | 2.16×10^4 | 2.63×10^4 | 1.22 | 0.54 |
| PDLA | 0.10 | 4.22×10^4 | 5.35×10^4 | 1.28 | 0.75 |
| PLLA | 0.10 | 3.50×10^4 | 4.99×10^4 | 1.42 | 0.64 |
| PDLA | 0.07 | 4.94×10^4 | 6.84×10^4 | 1.38 | 0.83 |
| PLLA | 0.07 | 4.59×10^4 | 7.52×10^4 | 1.64 | 0.86 |

2.3 预聚物氢核磁共振分析($^1\text{H-NMR}$)

图2示出了L-乳酸引发L-丙交酯开环聚合制备的预聚物 PLLA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(预聚物 PDLA 与 PLLA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图相似,故在此以 PLLA 为例)。 $\delta=1.57$ (a2 峰)和 $\delta=5.13$ (b2 峰)分别对应产物聚乳酸主链上的甲基氢和主链次甲基氢, $\delta=$

1.49 (a1 峰)和 $\delta=4.37$ (b1 峰)分别对应端羟基邻近的甲基氢和次甲基氢, $\delta=1.49$ (a3 峰)和 $\delta=4.12$ (b3 峰)分别对应端羧基邻近的甲基氢和次甲基氢,说明以乳酸为引发剂制得的聚乳酸具有端羟基和端羧基,在化学结构上具备缩聚活性。

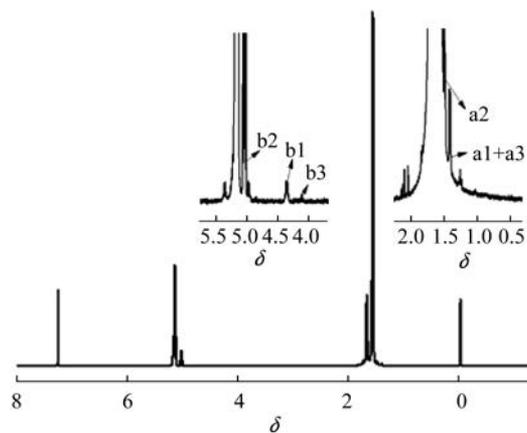


图2 预聚物 PLLA 的氢核磁谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of prepolymer PLLA

2.4 固相缩聚产物碳核磁共振分析($^{13}\text{C-NMR}$)

图3示出了固相缩聚产物的碳核磁谱图。其中 α 峰为全同结构特征峰即 PLLA 分子链或 PDLA 分子链的特征峰,相比于 MBPLA, SBPLA 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图上分别出现了 β 峰和 γ 峰,表明固相缩聚产物中形成了嵌段结构^[9]。可以观察到图3(a)中的 MBPLA 也出现了微弱 β 峰,这可能是熔融共混过程中的高温使同种分子链之间的链接发生异构化转变导致的。图3(b)采用中等分子量($M_w \approx 5 \times 10^4$)的预聚物进行固相缩聚40 h,产物(SBPLA2-40h)的 β 峰和 γ 峰最为明显,这表明该产物中生成了较多的嵌段结构。相比于 SBPLA1-40h 及 SBPLA2-40h,采用较高分子量($M_w \approx 7 \times 10^4$)预聚物进行固相缩聚后产物(SBPLA3-40h)的全同结构特征峰(α 峰)信号较强,以至于掩盖了 β 峰和 γ 峰,这表明产物中的嵌段结构较少,更多的是同链之间缩聚产生的全同结构。

2.5 固相缩聚产物分子量

图4表明采用不同分子量预聚物进行固相缩聚时,随着固相缩聚时间的延长,3组固相缩聚产物的重均分子量均逐渐增加,反应30 h后的产物重均分子量增长不明显。此外,就分子量增长速率和最终分子量而言,采用 $M_w \approx 5 \times 10^4$ 的中等分子量预聚物进行固相缩聚所得产物 SBPLA2 的分子量增长折线的斜率最大(尤其是反应10 h之后),表明分子量涨幅最大;最终固相缩聚产物重均分子量 M_w 最高,达到 1.83×10^5 。

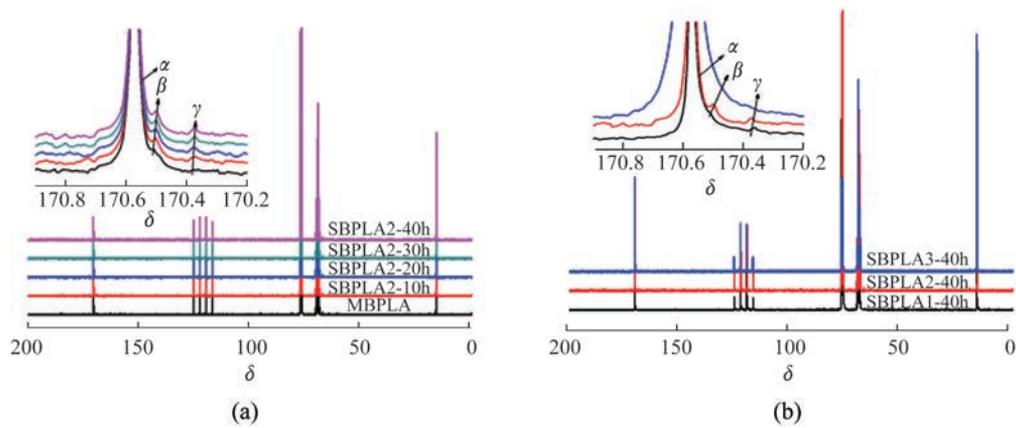


图 3 固相缩聚产物的碳核磁谱图

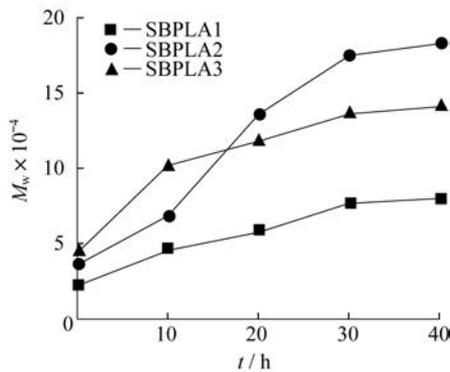
Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of the carbonyl region of SSP products

图 4 各固相缩聚产物的重均分子量随时间变化曲线

Fig. 4 Molecular weight-time curves of SSP products

预聚物 PLLA 及 PDLA 的分子量大小将影响固相缩聚前体 MBPLA 中均相晶体和立体复合晶体相对含量,并且预聚物中分子链较长的部分倾向于形成均相晶体,分子链较短的部分倾向于形成立体复合晶体。固相缩聚前体 MBPLA1 中大多是立体复合晶体,这部分的异链缩聚对产物分子量增长贡献有限,并且由于初始分子量不高,因而最终缩聚产物 SBPLA1-40h 的分子量也不高;MBPLA3 中均相晶体含量较多,这部分的同链缩聚使得产物 SBPLA3-40h 的分子量相比于 SBPLA1-40h 有明显的提高;MBPLA2 中同时含有一定量的均相晶体和立体复合晶体,同链之间以及异链之间的缩聚导致产物 SBPLA2-40h 分子量大幅增长。

2.6 固相缩聚产物热性能及晶体结构

图 5 所示为固相缩聚产物的 DSC 曲线,由这些曲线可以获得不同固相缩聚产物的熔点及结晶度,相关数据列于表 2 中。图 5(a)所示为采用 $M_w \approx 5 \times 10^4$ 的中等分子量预聚物进行固相缩聚过程中不同时间段产物的 DSC 曲线,各条曲线在 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ 范围内出现的熔融峰为均相晶体 (PLLA 或

PDLA 同链之间堆砌排列)熔融峰,在这一范围内出现的多重峰是由于形成不同完善程度的晶体所致。各条曲线在 $210 \sim 225^\circ\text{C}$ 内出现的熔融峰为立体复合晶体 (PLLA 或 PDLA 异链之间通过特殊作用力相连)熔融峰,随着反应时间的延长,产物均相晶体和立体复合晶体的熔点和结晶度都有所增加。

图 6 为不同固相缩聚产物的 XRD 谱图,图中位于 2θ 为 11.9° 、 20.7° 和 23.9° 的衍射峰分别归属于米勒指数为 (110)、(300)/(030) 和 (220) 的立体复合晶体晶面衍射峰,属于三斜晶系,晶胞结构由具有相反螺旋结构的 PLLA 和 PDLA 分子链以平行排列方式组成。位于 2θ 为 14.8° 、 16.6° 、 19.0° 和 22.2° 的衍射峰分别归属于米勒指数为 (010)、(110)/(200)、(111)/(201) 和 (102)/(210) 的均相晶体晶面衍射峰,属于 α 正交晶系,晶胞结构由 PLLA 或 PDLA 分子链堆砌排列而成^[13]。

由图 5 DSC 曲线上熔融焓采用公式(1)计算立体复合晶体结晶度 (X_{s_1}),用数据分析软件 MDI Jade 对图 6 XRD 谱图进行分峰拟合处理,并采用公式(2)计算立体复合晶体结晶度 (X_{s_2}),结果如表 2 所示。

$$X_{s_1} = \frac{\Delta H_{m_s}}{\Delta H_{m_0}} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{s_2} = \frac{A_s}{A_s + A_h + A_a} \times 100\% \quad (2)$$

式(1)中: ΔH_{m_s} 为产物立体复合晶体熔融焓,单位为 J/g; ΔH_{m_0} 为完美立体复合晶体熔融焓,取值为 142 J/g ^[14]。式(2)中: A_s 为立体复合晶体衍射峰总面积; A_h 为均相晶体衍射峰总面积; A_a 为非晶区衍射峰总面积。

由图 5(b)和图 6(b)结合表 2 的数据可以看出,缩聚产物 SBPLA1-40h 和 SBPLA2-40h 的立体复

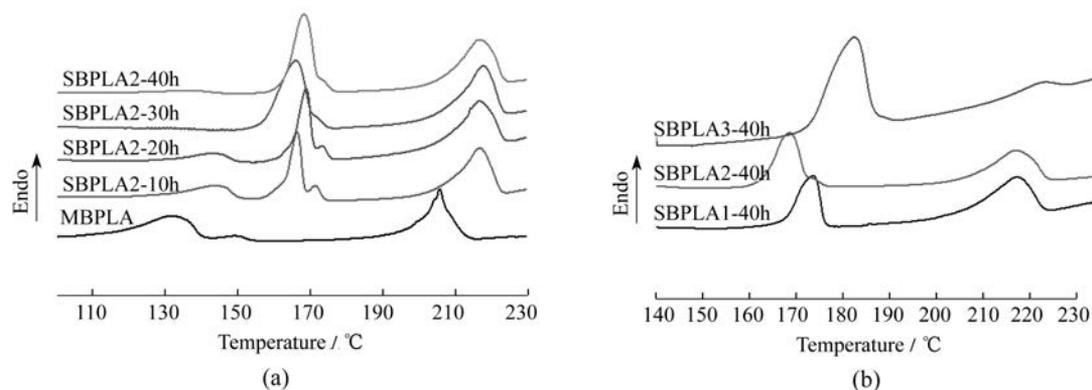


图5 固相缩聚产物的 DSC 谱图

Fig. 5 DSC curves of SSP products

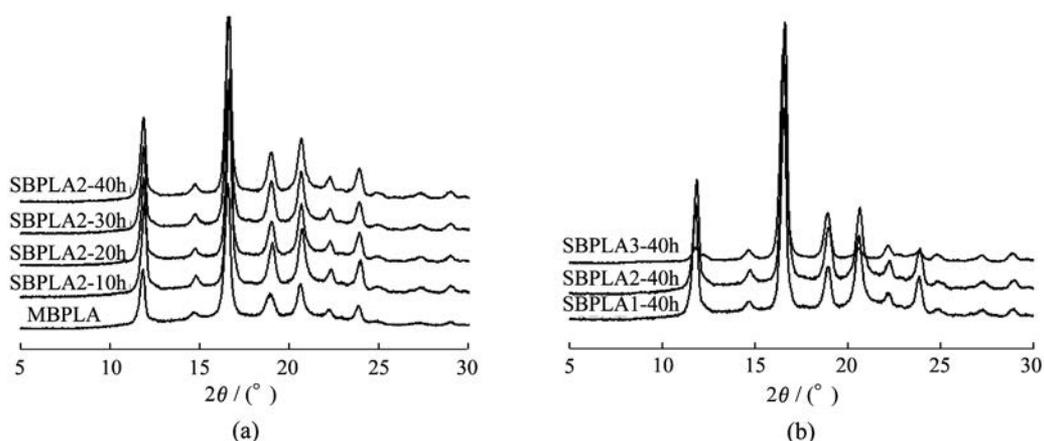


图6 固相缩聚产物的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of SSP products

表2 不同固相缩聚产物的熔点和熔融焓

Table 2 Melting point and enthalpy of different SSP products

| Samples | $T_{m_h}^{a)}/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_{m_h}^{a)}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $T_{m_s}^{b)}/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_{m_s}^{b)}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $X_{s_1}^{c)}/\%$ | $X_{s_2}^{d)}/\%$ |
|------------|---------------------------------|--|---------------------------------|--|-------------------|-------------------|
| MBPLA1 | 151.77 | 19.87 | 215.35 | 28.11 | 19.85 | 29.90 |
| MBPLA2 | 135.85 | 13.34 | 206.92 | 18.17 | 12.80 | 22.49 |
| MBPLA3 | 173.76 | 46.21 | 226.01 | 3.97 | 2.80 | 9.63 |
| SBPLA1-40h | 173.58 | 29.58 | 217.47 | 39.45 | 27.78 | 33.70 |
| SBPLA2-40h | 169.06 | 29.31 | 219.69 | 38.27 | 26.95 | 37.30 |
| SBPLA3-40h | 182.43 | 77.31 | 222.49 | 6.94 | 4.89 | 12.73 |

a) Melt point and enthalpy of homochiral crystal; b) Melt point and enthalpy of stereocomplex crystal; c) Crystallinity of stereocomplex crystal obtained from DSC curves; d) Crystallinity of stereocomplex crystal obtained from XRD spectrum

合晶体结晶度相差较小,由公式(2)计算所得的 SBPLA2-40h 的立体复合晶体结晶度甚至高于 SBPLA1-40h,达到 37.30%。与固相缩聚前体中立体复合晶体结晶度相比,采用 $M_w \approx 5 \times 10^4$ 的中等分子量预聚物进行固相缩聚所得产物中立体复合晶体结晶度涨幅最大,分别为 110.55% 和 65.85%。

而缩聚产物 SBPLA3-40 h 的立体复合晶体结晶度却非常低,较低的立体复合晶体结晶度将降低材料的耐水解性、耐腐蚀性等性能。

由预聚物 PLLA 与 PDLA 熔融共混得到的固相缩聚前体同时含有均相晶体和立体复合晶体,这导致了固相缩聚不止发生在同链之间也发生在异

链之间,同链之间的基团反应使均相晶区分子量大幅增长,结晶更加完善,导致均相晶体的熔点和结晶度都发生增长;异链之间的基团反应一方面使立体复合晶区分子量增加,导致立体复合晶体的熔点有所提高,另一方面形成嵌段结构,由于嵌段共聚物中 PLLA 链段和 PDLA 链段邻近且通过化学键连接,立体复合晶体的结晶度将有所增加。

3 结 论

预聚物的分子量大小将影响固相缩聚前体中均相晶体和立体复合晶体的相对含量,进而对固相缩聚产物结构产生显著影响。固相缩聚产物分子链中具有由左旋分子链与右旋分子链相连而产生的立体嵌段结构。在本研究所采用的对比实验中,当预聚物 PLLA 和 PDLA 重均分子量 $M_w \approx 5 \times 10^4$ 时,固相缩聚前体中同时含有一定含量的均相晶体和立体复合晶体,固相缩聚产物分子量的涨幅最大,最终重均分子量达到 1.83×10^5 ; 立体复合晶体结晶度达到 26.95% (XRD 结果为 37.30%); 结晶度涨幅也大大高于其他两组重均分子量不同的产物,达到 110.55% (XRD 结果为 65.85%)。因此,采用 $M_w \approx 5 \times 10^4$ 的中等分子量预聚物进行固相缩聚更有利于产物分子量的增加及立体复合晶体结晶度的提高。

参考文献:

- [1] 包建娜,韩理理,单国荣. 高分子量聚乳酸立体复合结晶的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(5): 185-189.
- [2] HIDETO T. Poly (lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications [J]. Macromolecular Bioscience, 2005, 5(7): 569-597.
- [3] PAN P J, HAN L L, BAO J N, *et al.* Competitive stereocomplexation, homo-crystallization, and polymorphic crystalline transition in poly (L-lactic acid)/poly (D-lactic acid) racemic blends: molecular weight effects [J]. Physical Chemistry, 2015, 119(21): 6462-6470.
- [4] VOUYIOUKA S N, KARAKATSANI E K, PAPASPYRIDESC D. Solid state polymerization [J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30(1): 10-37.
- [5] FUKUSHIMA K, KIMURA Y. A novel synthetic approach to stereo-block poly (lactic acid) [J]. Macromolecular Symposium, 2005, 224(3): 140-142.
- [6] FUKUSHIMA K, CHANG Y H, KIMURA Y. Enhanced stereocomplex formation of poly (L-lactic acid) and poly (D-lactic acid) in the presence of stereoblock poly (lactic acid) [J]. Macromolecular Bioscience, 2007, 7(6): 829-835.
- [7] FUKUSHIMA K, KIMURA Y. An efficient solid-state polycondensation method for synthesizing stereocomplexed poly (lactic acid)s with high molecular weight [J]. Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, 2008, 46(11): 3714-3722.
- [8] FUKUSHIMA K, KIMURA Y. Stereoblock poly (lactic acid): Synthesis via solid-state polycondensation of a stereocomplexed mixture of poly (L-lactic acid) and poly (D-lactic acid) [J]. Macromolecular Bioscience, 2005, 5(1): 21-29.
- [9] RAHAMAN M H, TSUJI H. Synthesis and characterization of stereo multi-block poly (lactic acid)s with different block lengths by melt polycondensation of poly (L-lactic acid)/poly (D-lactic acid) blends [J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2012, 6(11): 446-457.
- [10] NOBUHIKO Y, PIETER J D, JAN F. Stereo block copolymers of L- and D-lactides [J]. Macromolecular Chemistry, 1990, 191(3): 481-488.
- [11] TOMONARI K, HIDEKO T, OYAMA S U. Effects of molecular weight and catalyst on stereoblock formation via solid state polycondensation of poly (lactic acid) [J]. European Polymer Journal, 2014, 54: 62-70.
- [12] HIDETO T, TAKESHI W, YUZURU S, *et al.* Stereocomplex crystallization and spherulite growth behavior of poly (L-lactide)-b-poly (D-lactide) stereodiblock copolymers [J]. Polymer, 2010, 51(21): 4937-4947.
- [13] SHAO J, SHENG X, BIAN X C. Remarkable melting behavior of PLA stereocomplex in linear PLLA/PDLA blends [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 2246-2253.
- [14] FUKUSHIMA K, HIRATA M, KIMURA Y. Synthesis and characterization of stereoblock poly (lactic acid)s with nonequivalent D/L sequence ratios [J]. Macromolecules, 2007, 40(9): 3049-3055.